

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-156953

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	3/091		C 0 3 C	3/091
	3/093			3/093
G 0 9 F	9/30	3 1 6	G 0 9 F	9/30 3 1 6 D

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-346340

(22) 出願日 平成7年(1995)12月11日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 三和 晋吉

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス基板

(57) 【要約】

【課題】 TFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板に要求される特性を全て満足する無アルカリガラス基板を提供することを目的とする。

【解決手段】 重量百分率で、SiO₂ 55~65%、Al₂O₃ 10~20%、B₂O₃ 4~12%、MgO 3~6.4%、CaO 4.6~10%、SrO 0~5%、BaO 0.5~9.5%、ZnO 0~5%、ZrO₂ 0~1.5%、TiO₂ 0~5%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物、PbOを含有しないことを特徴とする。

Ø Milley

zu 11491 EP

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で、 SiO_2 55～65%、 Al_2O_3 10～20%、 B_2O_3 4～12%、 MgO 3～6.4%、 CaO 4.6～10%、 SrO 0～5%、 BaO 0.5～9.5%、 ZnO 0～5%、 ZrO_2 0～1.5%、 TiO_2 0～5%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物、 PbO を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス基板。

【請求項2】 モル比で、 $\text{B}_2\text{O}_3 < (\text{MgO} + \text{CaO})$ の条件を満足することを特徴とする請求項1記載の無アルカリガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ等のディスプレイ、フィルター、センサー等の基板として用いられる無アルカリガラス基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、液晶ディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ、フィルター、センサー等の基板として、ガラス基板が広く使用されている。

【0003】この種のガラス基板の表面には、透明導電膜、絶縁膜、半導体膜、金属膜等が成膜され、しかもフォトリソグラフィエッチング（フォトエッチング）によって種々の回路やパターンが形成される。これらの成膜、フォトエッチング工程において、ガラス基板には、種々の熱処理や薬品処理が施される。

【0004】例えば薄膜トランジスタ（TFT）型アクティブマトリックス液晶ディスプレイの場合、ガラス基板上に絶縁膜や透明導電膜が成膜され、さらにアモルファスシリコンや多結晶シリコンのTFTが、フォトエッチングによって多数形成される。このような工程において、ガラス基板は、数百度の熱処理を受けると共に、硫酸、塩酸、アルカリ溶液、フッ酸等の種々の薬品による処理を受ける。

【0005】従ってTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板には、以下のような特性が要求される。

【0006】（1）ガラス中にアルカリ金属酸化物が含有されていると、熱処理中にアルカリイオンが成膜された半導体物質中に拡散し、膜特性の劣化を招くため、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないこと。

【0007】（2）フォトエッチング工程において使用される種々の酸、アルカリ等の薬品によって劣化しないような耐薬品性を有すること。

【0008】（3）成膜、アニール等の工程における熱処理によって、熱収縮しないこと。そのため高い歪点を有すること。例えば多結晶シリコンTFT-LCDの場合、その工程温度が約600℃以上であるため、このよ

うな用途のガラス基板には、歪点が650℃以上であることが要求される。

【0009】また溶融性、成形性を考慮して、この種のガラス基板には、以下のような特性も要求される。

【0010】（4）ガラス中に基板として好ましくない溶融欠陥が発生しないよう、溶融性に優れていること。

【0011】（5）ガラス中に溶融、成形中に発生する異物が存在しないように、耐失透性に優れていること。

【0012】また近年、TFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイ等の電子機器は、パーソナルな分野への利用が進められており、機器の軽量化が要求されている。これに伴ってガラス基板にも軽量化が要求されており、薄板化が進められている。しかしながらこの種の電子機器は、大型化も進められており、ガラス基板の強度を考慮すると、薄板化については自ずと限界がある。そこでガラス基板の軽量化を図る目的で、ガラスの密度を低くすることが望まれており、具体的には、 2.6 g/cm^3 以下にすることが要求されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従来よりTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイ基板に用いられている無アルカリガラスとしては、石英ガラス、バリウム硼珪酸ガラス及びアルミノ珪酸塩ガラスが存在するが、いずれも一長一短がある。

【0014】すなわち石英ガラスは、耐薬品性、耐熱性に優れ、低密度であるが、材料コストが高いという難点がある。

【0015】またバリウム硼珪酸ガラスとしては、市販品としてコーニング社製#7059が存在するが、このガラスは耐酸性に劣るため、フォトエッチング工程においてガラス基板の表面に変質や白濁、荒れが生じやすく、しかも基板からの溶出成分によって薬液を汚染しやすい。さらにこのガラスは、歪点が低いため、熱収縮や熱変形を起こしやすく、耐熱性に劣っている。またその密度も、 2.76 g/cm^3 と高い。

【0016】アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性に優れているが、現在市場にあるガラス基板の多くが、溶融性が悪く、大量生産に不向きである。またこれらのガラス基板は、密度が 2.7 g/cm^3 以上と高かったり、耐薬品性に劣るものが多く、全ての要求特性を満足するものは未だ存在しないというのが実情である。

【0017】本発明の目的は、上記した要求特性項目（1）～（5）の全てを満足し、しかも密度が 2.6 g/cm^3 以下の無アルカリガラス基板を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の無アルカリガラス基板は、重量百分率で、 SiO_2 55～65%、 Al_2O_3 10～20%、 B_2O_3 4～12%、 MgO 3～6.4%、 CaO 4.6～10%、 SrO

0~5%、BaO 0.5~9.5%、ZnO 0~5%、ZrO₂ 0~1.5%、TiO₂ 0~5%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物、PbOを含有しないことを特徴とする。

【0019】また本発明の無アルカリガラス基板は、モル比で、B₂O₃ < (MgO+CaO) の条件を満足することを特徴とする。

【0020】

【作用】以下、本発明の無アルカリガラス基板の構成成分を上記のように限定した理由を説明する。

【0021】SiO₂ が、55%より少ないと、耐薬品性、特に耐酸性が悪くなると共に、歪点が低くなり、耐熱性が悪化し、しかも低密度化が図り難くなる。また65%より多いと、高温粘度が大きくなり、溶解性が悪化すると共に、ガラス中にクリストバライトの失透異物が析出しやすくなる。

【0022】Al₂O₃ が、10%より少ないと、失透温度が上昇し、ガラス中にクリストバライトの失透異物が析出しやすくなると共に、ガラスの歪点が低下し、耐熱性が悪くなる。また20%より多いと、ガラスの高温粘度が高くなり、溶解性が悪化する。

【0023】B₂O₃ は、融剤として働き、粘性を下げ、溶解性を改善すると共に密度を低下させる作用を有する成分であり、4~12%含有する。4%より少ないと、融剤としての働きが不十分となり、12%より多いと、ガラスの歪点が低下し、耐熱性が悪くなると共に耐酸性も悪くなる。耐酸性を最も良い状態に保つためには、B₂O₃ 量を4.6~9%に規制することが望ましい。

【0024】MgOは、歪点を下げずに高温粘性を下げ、ガラスの溶解性を改善する作用を有しており、二価のアルカリ土類酸化物の中で、最も密度を下げる効果が大きい成分であるが、3%より少ないと、このような効果が得られ難くなり、また6.4%より多いと、失透温度が上昇し、エンスタタイト(MgO·SiO₂)の結晶異物がガラス中に析出しやすくなる。

【0025】CaOも、MgOと同様に歪点を下げずに高温粘性を下げ、ガラスの溶解性を改善する効果を有する成分である。またCaOは、MgOと異なり、ガラスの耐失透性を高める効果をも有しており、その含有量は、4.6~10%、好ましくは4.6~8%である。4.6%より少ないと、上記のような効果が得られ難くなり、10%より多く含有すると、ガラスの耐酸性が悪化すると共に、ガラスの密度が大きくなるため好ましくない。

【0026】MgOとCaOは、ガラスの溶解性を向上させる上で、必要欠くべからざる成分であるが、その一方を極端に多く含有させることは望ましくない。すなわちMgOの方が多すぎると、失透性が悪化し、CaOが多すぎると、密度が低下すると共に、耐酸性が悪化する

ため、両成分が適度の割合で共存するように規制することが望ましい。

【0027】さらに本発明においては、モル比で、MgOとCaOの含量を、B₂O₃ 量よりも多くすると、ガラスの歪点の低下を防ぎ、また耐酸性を良好に保ち、しかもガラスの溶解性を飛躍的に向上させる効果が大きいためより好ましい。

【0028】SrOは、ガラスの耐薬品性と耐失透性を向上させる成分であるが、5%より多いと、溶解性が悪くなると共に、ガラスの密度が著しく上昇するため好ましくない。

【0029】BaOも、SrOと同様、ガラスの耐薬品性と耐失透性を向上させる上で重要な成分であるが、0.5%より少ないと、このような効果が得られず、9.5%より多いと、溶解性が悪くなると共に、ガラスの密度が著しく上昇するため好ましくない。

【0030】ZnOは、溶解性を改善する成分であるが、5%より多いと、ガラスが急激に失透しやすくなると共に、歪点が低下するため、優れた耐熱性が得られない。

【0031】ただし本発明においては、MgO、CaO、SrO、BaO及びZnOの含量が10%より少ないと、ガラスの失透温度が上昇し、ガラス中に結晶異物が析出しやすくなり、またこれらの成分の含量が、20%より多いと、ガラスの密度が上昇して基板の軽量化を図ることが困難となるため好ましくない。

【0032】ZrO₂ は、ガラスの耐薬品性、特に耐酸性を改善すると共に、高温粘性を下げ、溶解性を向上させる成分であるが、1.5%より多いと、失透温度が上昇し、ジルコンの失透異物が析出しやすくなるため好ましくない。

【0033】TiO₂ も、ガラスの耐薬品性、特に耐酸性を改善すると共に、高温粘性を低下し、溶解性を向上させる成分であるが、5%より多いと、ガラスが着色しやすくなり、透過率が低下し、ディスプレイ用途に不向きとなるため好ましくない。

【0034】また本発明においては、上記成分以外にも、特性を損なわない範囲で、他の成分を添加させることが可能であり、例えば清澄剤として、As₂O₃、Sb₂O₃、F₂、Cl₂、SO₃といった成分やAl、Siといった金属粉末等を添加させることが可能である。

【0035】ただしガラス中にアルカリ金属酸化物が含有されると、ガラス基板上に形成される各種の膜や半導体素子の特性を劣化させるため好ましくない。また一般に融剤として使用されるPbOは、ガラスの耐薬品性を著しく低下させると共に、熔融時に融液の表面から揮発し、環境を汚染する虞れもあるため好ましくない。さらにP₂O₅ も一般に融剤として使用されるが、ガラスを分相させると共に、耐薬品性を著しく低下させるため好

ましくない。またCuOを含有すると、ガラスが着色するため、ディスプレイ用ガラス基板としては使用できなくなる。

【0036】

【実施例】以下、本発明の無アルカリガラス基板を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0037】表1、2は、実施例のガラス（試料No.

1～7）と比較例のガラス（試料No. 8～13）の組成（重量％）と特性を示したものであり、また表3、4は、表1、2のガラス組成をモル％で示したものである。

【0038】

【表1】

（重量％）

組成 \ 試料No.	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	59.0	60.5	61.0	56.5	57.0	62.0	58.0
Al ₂ O ₃	17.0	18.5	15.5	16.0	14.0	19.0	18.0
B ₂ O ₃	7.0	6.5	7.5	7.0	6.5	6.0	5.8
MgO	5.0	4.5	6.2	4.0	5.5	4.5	3.8
CaO	5.0	8.5	4.8	7.5	6.0	5.0	8.0
SrO	—	—	1.0	2.0	4.5	1.0	0.5
BaO	6.5	2.0	3.5	5.0	3.0	1.5	1.0
ZnO	—	0.5	0.5	1.0	—	1.0	4.0
ZrO ₂	0.5	—	—	1.0	1.5	—	—
TiO ₂	—	1.0	—	—	2.0	—	3.0
密度 (g/cm ³)	2.52	2.40	2.49	2.56	2.57	2.45	2.55
歪点 (℃)	679	674	668	670	665	682	672
耐塩酸性	○	○	○	○	○	○	○
失透温度 (℃)	1120	1089	1114	1096	1078	1108	1082
10 ⁻⁵ ボイズ温度 (℃)	1500	1495	1483	1427	1399	1491	1364

【0039】

【表2】

(重量%)

組成	試料No.	比較例					
		8	9	10	11	12	13
SiO ₂		68.0	60.0	55.0	85.0	60.0	60.0
Al ₂ O ₃		12.0	15.0	16.0	10.0	14.0	13.0
B ₂ O ₃		4.0	4.0	8.0	8.0	7.0	15.0
MgO		5.0	3.0	4.0	2.0	8.0	3.0
CaO		3.0	4.0	12.0	4.0	6.0	5.0
SrO		2.5	4.0	2.0	—	2.0	3.5
BaO		5.5	10.0	3.0	9.0	—	0.5
ZnO		2.0	—	—	2.0	3.0	—
ZrO ₂		—	—	—	—	—	—
TiO ₂		—	—	—	—	—	—
密度 (g/cm ³)		2.50	2.63	2.63	2.49	2.48	2.37
歪点 (°C)		684	694	650	650	673	635
耐塩酸性		○	○	×	○	△	△
失透温度 (°C)		1250 以下	1122	1098	1175	1250 以下	1046
10 ² ・ボイズ温度 (°C)		1598	1602	1413	1587	1442	1515

【0040】

【表3】

(モル%)

組成	試料No.	実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂		85.0	85.4	85.4	82.8	82.3	87.2	82.7
Al ₂ O ₃		11.1	11.8	9.8	10.4	9.0	12.1	10.2
B ₂ O ₃		6.7	6.1	6.9	6.7	6.1	5.6	5.2
MgO		8.2	7.2	9.9	6.8	9.0	7.3	6.3
CaO		5.9	7.5	5.5	8.9	7.0	5.8	9.3
SrO		—	—	0.6	1.3	2.9	0.6	0.3
BaO		2.8	0.8	1.5	2.2	1.3	0.6	0.4
ZnO		—	0.4	0.4	0.8	—	0.8	3.2
ZrO ₂		0.3	—	—	0.5	0.8	—	—
TiO ₂		—	0.8	—	—	1.6	—	2.4

【0041】

【表4】

(モル%)

組成 \ 試料No.	比較例					
	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	71.5	68.7	59.4	72.2	62.5	64.8
Al ₂ O ₃	7.7	10.1	10.2	6.6	8.6	8.8
B ₂ O ₃	3.7	4.0	7.5	7.7	6.3	14.0
MgO	8.1	5.1	6.4	3.3	12.4	4.8
CaO	3.5	4.9	13.9	4.8	6.7	5.8
SrO	1.6	2.7	1.3	—	1.2	2.2
BaO	2.8	4.5	1.3	3.9	—	0.2
ZnO	1.6	—	—	1.6	2.3	—
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—

【0042】表中の各試料は、次のようにして作製した。まず表の組成となるようにガラス原料を調合し、白金坩堝に入れ、1580℃で、24時間熔融した後、カーボン板上に流し出し、板状に成形した。

【0043】表から明らかなように、実施例であるNo. 1～7の各試料は、いずれも密度が2.57g/cm³以下、歪点が665℃以上であり、しかも耐塩酸性に優れていた。また各試料とも、失透温度が1120℃以下と低いため、耐失透性に優れ、10^{2.5}ボイズに相当する温度が1500℃以下であるため、熔融性も良好であった。

【0044】それに対し比較例であるNo. 8の試料は、SiO₂が多く、CaOが少ないため、耐失透性と熔融性に劣り、No. 9の試料は、CaOが少なく、BaOが多く、しかもMgO、CaO、SrO、BaO及びZnOの含量が20%以上であるため、密度が高く、熔融性に劣っていた。またNo. 10の試料は、CaOが多いため、耐塩酸性に劣ると共に密度が高く、No. 11の試料は、MgOとCaOが少ないため、熔融性に劣り、No. 12の試料は、MgOが多く、BaOを含まないため、耐塩酸性にやや劣り、耐失透性に劣っていた。さらにNo. 13の試料は、B₂O₃が多く、しかもMgOとCaOの含量が、B₂O₃よりも少ないため、歪点が低く、耐塩酸性にやや劣っていた。

【0045】尚、表中の密度は、周知のアルキメデス法

によって測定し、歪点は、ASTMC336-71の方法に基づいて測定した。

【0046】また耐塩酸性は、各試料を光学研磨してから、80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価したものであり、ガラス基板の表面が白濁したり、クラックが入ったものを×、わずかに白濁が見られたものを△、全く変化のなかったものを○とした。

【0047】さらに失透温度は、各試料から300～500μmの粒径を有するガラス粉末を作製し、これを白金ボート内に入れ、温度勾配炉中で24時間熱処理した後、ガラスを取り出し、失透の発生した温度を顕微鏡観察で確認することによって測定した。

【0048】また10^{2.5}ボイズ温度は、高温粘度である10^{2.5}ボイズに相当する温度を示すものであり、この温度が低いほど、熔融成形性に優れていることになる。

【0049】

【発明の効果】以上のように本発明の無アルカリガラス基板は、実質的にアルカリ金属酸化物とPbOを含有せず、耐熱性、耐薬品性、熔融成形性に優れ、しかも密度が2.6g/cm³以下であるため、特に軽量化が要求されるTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板として好適である。